

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

11 Publication number : 11-193713

43 Date of publication of application : 21.07.1999

51 Int Cl.

F01N 3/20
 B01D 53/94
 F01N 3/08
 F01N 3/24
 F01N 3/24
 F01N 3/28
 F01N 3/28
 // B01J 23/42

21 Application number : 10-264719

71 Applicant : MITSUBISHI MOTORS CORP

22 Date of filing : 18.09.1998

72 Inventor : KANEKO KATSUNORI
 KOGA KAZUO
 ANDO HIROMITSU
 IWACHIDOU KINICHI

30 Priority

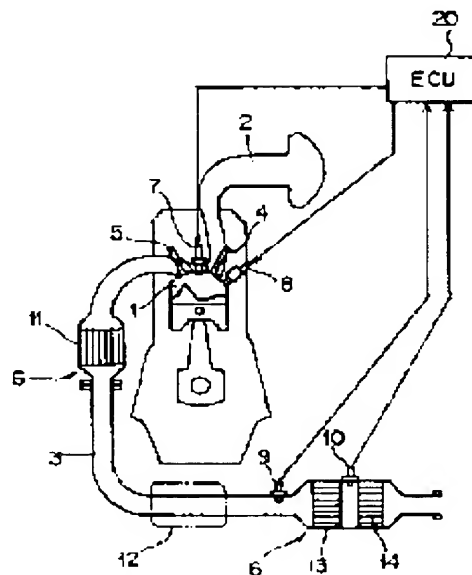
Priority number : 09307374 Priority date : 10.11.1997 Priority country : JP

54 EXHAUST EMISSION CONTROL SYSTEM FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINE

57 Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve durability of the exhaust emission control system for internal combustion engine by reliably reducing the amount of hydrocarbon in the exhaust emission at the cold start of the engine and by detaching the NO_x and SO_x from the NO_x catalyst while preventing fuel economy from being worsened when the NO_x conversion efficiency of the NO_x catalyst decreases.

SOLUTION: This exhaust emission control system is provided with an exhaust emission controller 13, a light-off catalyst 11, and a control means 20. The exhaust emission controller 13 is arranged to an exhaust passage 3 of the internal combustion engine, and when the exhaust emission is lean in terms of air-fuel ratio, the NO_x is adsorbed, while when the concentration of oxygen in the exhaust emission decreases, the adsorbed NO_x is detached. The light-off catalyst 11 is provided to the exhaust passage 3 in the upstream side of the exhaust emission controllers 13 and 14, with the O₂ storage capability lower than that of the exhaust emission converter 14. The control means 20 provides a control such that the concentration of oxygen in the atmosphere in the vicinity of the exhaust emission controller 13 and 14 is lowered if the NO_x conversion efficiency of the exhaust emission controller 13 decreases.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

特開平 1 1 - 1 9 3 7 1 3

(42) 公開日 平成 11 年 (1999) 7 月 21 日

(51) Int. Cl.⁶
F 0 1 N 3 20 Z A B
B 0 1 D 53 94
F 0 1 N 3 08 Z A B
3 24

審査請求 未請求 請求項の数 4

F I
F 0 1 N 3 20 Z A B E
3 08 Z A B A
3 24 R
C
Z A B E

O L

(全 1 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平 10-264719

(22) 出願日 平成 10 年 (1998) 9 月 18 日

(31) 優先権主張番号 特願平 9-307374

(32) 優先日 平 9 (1997) 11 月 10 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000006286

三菱自動車工業株式会社
東京都港区芝五丁目 33 番 8 号

(72) 発明者 金子 勝典

東京都港区芝五丁目 33 番 8 号 三菱自動車
工業株式会社内

(72) 発明者 古賀 一雄

東京都港区芝五丁目 33 番 8 号 三菱自動車
工業株式会社内

(72) 発明者 安東 弘光

東京都港区芝五丁目 33 番 8 号 三菱自動車
工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 真田 有

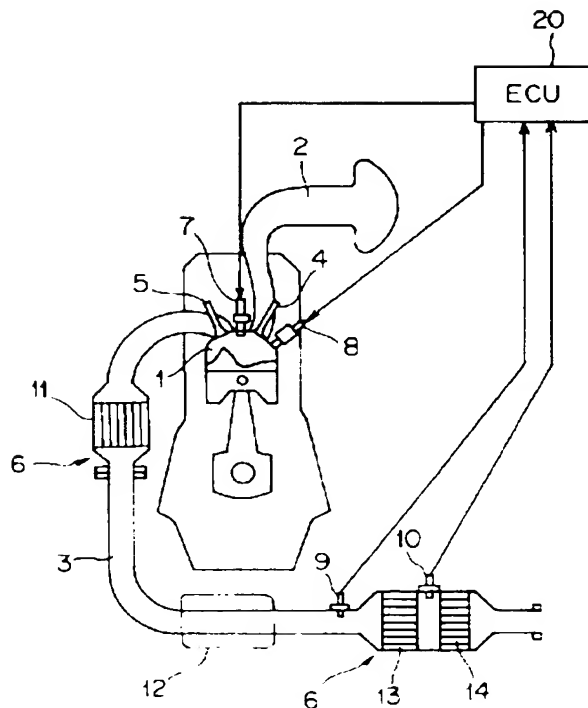
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 内燃機関の排気浄化装置

(57) 【要約】

【課題】 内燃機関の排気浄化装置に関し、機関の冷態始動時に排ガス中の H C を確実に低減させるとともに、N O_x 触媒の N O_x 浄化効率が低下した場合に、燃費を悪化を招かないようにしながら、N O_x 触媒から N O_x や S O_x を確実に脱離させて、その耐久性を高める。

【解決手段】 内燃機関の排気通路 3 に設けられ、排気空燃比がリーンのときに N O_x を吸着し排ガス中の酸素濃度が低下したときに吸着した N O_x を脱離する排ガス浄化手段 1 3 と、排ガス浄化手段 1 3、1 4 の上流側の排気通路 3 に設けられ、排ガス浄化手段 1 4 よりも O₂ ストレージ能力が低いライトオフ触媒 1 1 と、排ガス浄化手段 1 3 の N O_x 浄化効率が低下した場合に排ガス浄化手段 1 3、1 4 の近傍が酸素濃度低下雰囲気となるように制御する制御手段 2 0 とを備える。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関の排気通路に設けられ、排気空燃比がリーンになるときに排ガス中の NO_x を吸着し排ガス中の酸素濃度が低下したときに吸着した NO_x を放出又は還元する排ガス浄化手段と、

該排ガス浄化手段の上流側の該排気通路に設けられ、該排ガス浄化手段よりも O_2 のストレージ能力が低いライトオフ触媒と、

該排ガス浄化手段の NO_x 浄化効率が低下した場合に該排ガス浄化手段の近傍に酸素濃度低下雰囲気となるよう該排気空燃比を制御する制御手段とを備えたことを特徴とする、内燃機関の排気浄化装置。

【請求項2】 該排ガス浄化手段は、排気空燃比がリーンのときに排ガス中の NO_x を吸着し排ガス中の酸素濃度が低下したときに吸着した NO_x を放出又は還元する NO_x 触媒と、該 NO_x 触媒の下流側の該排気通路に設けられ排気空燃比が理論空燃比近傍のときに排ガス中の有害成分を浄化する三元触媒とから構成されることを特徴とする、請求項1記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項3】 該ライトオフ触媒は、酸素ハルマ法による測定で触媒容量1リットル当たりの酸素吸着量が約1.5 O_2 以下になるように構成されることを特徴とする、請求項1記載の内燃機関の排気浄化装置。

【請求項4】 該ライトオフ触媒は、触媒容量1リットル当たり添加される酸素貯蔵成分を約2.5 g 以下になるように構成されることを特徴とする、請求項1記載の内燃機関の排気浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関の排気浄化装置に関し、特に、排気空燃比がリーンになる内燃機関においても排ガス中の有害成分、特に NO_x （窒素酸化物）を効率的に浄化できる、内燃機関の排気浄化装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、一層の燃費向上を図るべく希薄燃焼可能な内燃機関（エンジン）が開発されており、このような内燃機関では希薄燃焼時の排ガス中の NO_x を従来の三元触媒（ストイキオ（理論空燃比）近傍で三元機能をもつ）を用いて浄化することは困難である。

【0003】 そこで、酸素過剰雰囲気（酸化雰囲気）では排ガス中の NO_x を吸着し、酸素濃度が低下すると吸着した NO_x を脱離する機能を有する触媒（吸蔵型リーン NO_x 触媒、キャパシティブ型リーン NO_x 触媒）が開発されている。つまり、リーン NO_x 触媒とは、酸素濃度過剰雰囲気では、排ガス中の NO_x を酸化させて硝酸塩を生成し、これにより NO_x を吸着する一方、酸素濃度が低下した雰囲気（還元雰囲気）では、リーン NO_x 触媒に吸着した硝酸塩と排ガス中の CO とを反応させて炭酸塩を生成し、これにより NO_x を脱離する機能を有す

る。そして、脱離した NO_x は、リーン NO_x 触媒、有する三元機能、又は下流側に設けた三元触媒等によって浄化される。

【0004】 このような機能を有するリーン NO_x 触媒によって、リーン運転時にも排ガス中の NO_x を確実に浄化できるようにしているが、このようなリーン NO_x 触媒だけでは、例えばエンジンの冷態始動時に、排ガス中の HC を確実に低減させることは難しい。このため、エンジンの冷態始動時にも排ガス中の HC を確実に低減させることができるように、通常の触媒よりも上流側のエンジン直下流側にライトオフ触媒（ L_1 触媒、 HC Front Catalytic Converter）を設けることが提案されている。

【0005】 例えば、特開平8-294618号公報（第1公報）や特開平5-187230号公報（第2公報）には、その一例が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、ライトオフ触媒としては、上述の第1及び第2公報に開示されているように、三元触媒（TWC：Three Way Catalyst）が用いられており、このライトオフ触媒として用いられる三元触媒又は酸化触媒には O_2 のストレージ機能を有する添加剤として例えばセリア CeO_2 が備えられている。

【0007】 これは、通常運転時にストイキオファーストバック運転又はリーン運転が行なわれるエンジンであっても加速時等の過渡状態ではリッチ運転を行なう場合もあり、このような場合には排ガス中に O_2 が不足するため、ライトオフ触媒のセリア CeO_2 に蓄えられている O_2 を利用して HC 、 CO を酸化し、これにより、過渡的なリッチ運転時にも HC を確実に低減できるようにするためである。

【0008】 しかしながら、上述の第1及び第2公報に開示されているように、リーン NO_x 触媒とライトオフ触媒との双方を配設する場合、ライトオフ触媒が O_2 のストレージ機能を有しているため、リーン NO_x 触媒に吸着した NO_x を脱離させるためにリーン NO_x 触媒の近傍を還元雰囲気にしようとしても、リーン NO_x 触媒から NO_x を脱離させるのに必要な CO がライトオフ触媒により酸化されてしまい、 CO を十分にリーン NO_x 触媒に供給することができず、リーン NO_x 触媒に吸着した NO_x を確実に脱離させることができない。

【0009】 つまり、リーン NO_x 触媒の近傍を酸素濃度低下雰囲気（例えばリッチ空燃比）としてリーン NO_x 触媒に吸着した NO_x を脱離させて NO_x 浄化効率を復活させるために、例えば追加燃料噴射を行なう等の復活制御（リッチスバイク）を行なったとしても、この復活制御によって供給された CO はライトオフ触媒に添加された添加剤（例えばセリア CeO_2 ）に蓄えられた O_2 によって酸化されて消費されてしまうため、リーン NO_x 触媒に吸着した NO_x を確実に脱離させることが

てきず、リーク NO_x 、触媒、 NO_x 、浄化効率を十分に復活させることができないことになる。

【0010】そこで、リーク NO_x 、触媒、 NO_x 、浄化効率を十分に復活させるために空燃比をよりリッチ側とすることが考えられるが、これでは燃費を悪化させることになるため好ましくない。

【0011】ところで、燃料や潤滑油中にはイオウ成分（S成分）が含まれており、このようなイオウ成分も排ガス中に含まれている。このため、リーク NO_x 、触媒は、酸素濃度過剰雰囲気での NO_x を吸着するとともに、このようなイオウ成分も吸着することになる。つまり、燃料や潤滑油中に含まれているイオウ成分は燃焼し、更に、リーク NO_x 、触媒上で酸化されて SO_x になる。そして、この SO_x の一部がリーク NO_x 、触媒上でさらに NO_x 用の吸蔵剤と反応して硫酸塩となってリーク NO_x 、触媒に吸着する。

【0012】したがって、リーク NO_x 、触媒には、硝酸塩と硫酸塩とが吸着することになるが、硫酸塩は硝酸塩よりも塩としての安定度が高く、酸素濃度が低下した雰囲気になってもその一部しか分解されないため、リーク NO_x 、触媒に残留する硫酸塩の量は時間とともに増加する。これにより、リーク NO_x 、触媒の NO_x 吸着能力が時間とともに低下し、リーク NO_x 、触媒の浄化効率が低下することになる（これを、S被毒という）。

【0013】このため、リーク NO_x 、触媒にこのようなS被毒が発生した場合に、リーク NO_x 、触媒からイオウ成分（ SO_x ）を脱離させる必要がある。しかしながら、上述の第1及び第2公報に開示されているように、リーク NO_x 、触媒とライトオフ触媒との双方を配設する場合、ライトオフ触媒は高い O_2 ストレージ能力を有しているためリーク NO_x 、触媒に吸着した SO_x を脱離させることができない。

【0014】つまり、リーク NO_x 、触媒の近傍を酸素濃度低下雰囲気としてリーク NO_x 、触媒に吸着した SO_x を脱離させてリーク NO_x 、触媒を再生させるために、例えば空燃比をリッチ化して排ガス中の酸素濃度を低下させる等の再生制御を行なったとしても、この再生制御によって供給された CO とライトオフ触媒に添加される添加剤（例えば、セリア CeO_2 ）に蓄えられた O_2 とが反応してしまい、 SO_x の脱離に必要な O_2 が酸化されて消費されてしまうため、リーク NO_x 、触媒に吸着した SO_x を脱離させることができず、リーク NO_x 、触媒を再生させることができないことになる。

【0015】また、エンジンから排出される SO_x とライトオフ触媒の添加剤に蓄えられた O_2 とが反応して SO_x が生成（ $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$ ）されるため、ライトオフ触媒の下流側に配設されるリーク NO_x 、触媒にイオウ成分が吸着し易くなり、リーク NO_x 、触媒のS被毒を促進させることになる。本発明は、このような課題に鑑み創案されたもので、機関の冷態始動時に排ガ

ス中、 H_2O を確実に低減させるとともに、 NO_x 、触媒に NO_x や SO_x が吸着して NO_x 、浄化効率が低下した場合であっても、燃費を悪化させないようにしながら NO_x 、触媒から NO_x や SO_x を確実に脱離させることができればよいとして、その耐久性を高めた、内燃機関の排気浄化装置を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】このため、本発明の内燃機関の排気浄化装置では、内燃機関の排気通路に、排気空燃比がリッチのときに NO_x を吸着し排ガス中の酸素濃度が低下したときに吸着した NO_x を放出又は還元する排ガス浄化手段が設けられる。また、排ガス浄化手段の上流側の排気通路には、排ガス浄化手段よりも O_2 ストレージ能力が低いライトオフ触媒を設ける。そして、排ガス浄化手段の NO_x 、浄化効率が低下した場合に制御手段によって排ガス浄化手段の近傍が酸素濃度低下雰囲気となるように制御される。

【0017】これにより、排ガス浄化手段に NO_x や SO_x が吸着して NO_x 、浄化効率が低下し、排ガス浄化手段の近傍が酸素濃度低下雰囲気となるよう例えば追加燃料噴射等を行なって CO を供給する制御を行なったとしても、ライトオフ触媒によって供給された CO が酸化されてしまい排ガス浄化手段へ供給される CO 量が低減してしまうのが抑制され、燃費の悪化を招くことなく、排ガス浄化手段から NO_x や SO_x を確実に脱離させることができ、その耐久性が高められる。

【0018】また、排ガス浄化手段を、排気空燃比がリッチのときに排ガス中の NO_x を吸着し排ガス中の酸素濃度が低下したときに吸着した NO_x を放出又は還元する NO_x 、触媒と、 NO_x 、触媒の下流側の排気通路に設けられ排気空燃比が理論空燃比近傍のときに排ガス中の有害成分を浄化する三元触媒とから構成するのが好ましい。

【0019】また、排ガス浄化手段を、 NO_x 、触媒としての機能と三元触媒としての機能とを併せもった単一の触媒として構成しても良い。また、排気通路の上流側に設けられるライトオフ触媒を、三元触媒としての機能と、排ガス中の SO_x を直接浄化したり、或いは排気空燃比がリッチの時に SO_x を吸着し、排気空燃比がリッチの時に吸着した SO_x を脱離する SO_x 、触媒としての機能とを併せもった単一の触媒として構成しても良い。

【0020】また、ライトオフ触媒は、酸素バース法による測定で触媒容量1リットル当たりの酸素吸着量が約1.50（以下）になるように構成され、これにより、ライトオフ触媒の O_2 ストレージ能力が低くなる。また、ライトオフ触媒は、触媒容量1リットル当たり添加される酸素貯蔵成分を約2.5以下になるように構成され、これにより、ライトオフ触媒の O_2 ストレージ能力が低くなる。

【0021】

【発明の実施形態】以下、図面により、本発明の実施形態について説明する。本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置について、図1～図8を参照しながら説明する。本発明の一実施形態にかかる排気浄化装置は内燃機関に備えられるため、まず、内燃機関について説明する。

【0022】この内燃機関は、図1に示すように構成されており、吸気、圧縮、膨張、排気の各行程を一作動サイクル中に果たえる内燃機関、即ちオシクルエンジンであって、火花点火式で、且つ、燃焼室内に燃料を直接噴射する筒内噴射型内燃機関（筒内噴射エンジン）として構成される。燃焼室1には、吸気通路2および排気通路3が連通するように接続されており、吸気通路2と燃焼室1とは吸気弁4によって連通制御されるとともに、排気通路3と燃焼室1とは排気弁5によって連通制御されるようになっている。

【0023】また、吸気通路2には、図示しないエアクリーナ及びスロットル弁が設けられており、排気通路3には、排気浄化装置6および図示しないマフラー（消音器）が設けられている。なお、排気浄化装置6の詳細については後述する。また、インジェクタ（燃料噴射弁）8は、気筒内の燃焼室1に向けて燃料を直接噴射するべく、その開口を燃焼室1に臨ませるように配置されている。また、当然ながら、このインジェクタ8は各気筒毎に設けられており、例えば本実施形態のエンジンが直列4気筒エンジンであるとする、インジェクタ8は4個設けられることになる。

【0024】このような構成により、図示しないスロットル弁の開度に応じ図示しないエアクリーナを通して吸入された空気が吸気弁4の開放により燃焼室1内に吸入され、この燃焼室1内で、吸入された空気と制御手段としての電子制御ユニット（ECU）20からの信号に基づいてインジェクタ8から直接噴射された燃料とが混合され、燃焼室1内で点火プラグ7を適宜のタイミングで点火させることにより燃焼せしめられて、エンジントルクを発生させたのち、排ガスが燃焼室1内から排気通路3へ排出され、排気浄化装置6で排ガス中のCO、HC、NO_xの3つの有害成分を浄化されてから、マフラーで消音されて大気側へ放出されるようになっている。

【0025】また、このエンジンには種々のセンサが設けられており、センサからの検出信号がECU20へ送られるようになっている。例えば、排気通路3の排気浄化装置6の上流側部分にはNO_xセンサ9（以下、上流側NO_xセンサ9という）が設けられており、また、後述するリークCO、触媒13の下流側部分にもNO_xセンサ10（以下、下流側NO_xセンサ10という）が設けられている。そして、これらの上流側NO_xセンサ9及び下流側NO_xセンサ10からの検出情報に基づいて排気浄化装置6によるNO_x浄化効率を演算できるようになっている。なお、NO_x浄化効率の演算については

後述する。

【0026】本エンジンについてさらに説明すると、このエンジンは、吸気通路2から燃焼室1内に流入した吸気流が縦渦（逆タガリ流）を形成するように構成され、燃焼室1内で、吸気流がこのような縦渦流を形成するので、この縦渦流を利用した（例えば燃焼室1の頂部中央に配設された点火プラグ7の近傍のみに少量の燃料を集めて、点火プラグ7から離隔した部分では極めてリーンの空燃比状態とすることによって、点火プラグ7の近傍のみを理論空燃比又はリーンの空燃比とすることによって、安定した層状燃焼（層状超リーン燃焼）を実現しながら、燃料消費を抑制することができるものである。この場合の最適な燃料噴射のタイミングとしては、空気流動が弱く点火時まで燃料が拡散し過ぎない圧縮行程後期である。

【0027】また、このエンジンから高出力を得る場合には、インジェクタ8からの燃料が燃焼室1全体に均質化され、全燃焼室1内を理論空燃比やリーン空燃比の混合気状態にさせて予混合燃焼を行なえばよく、もちろん、理論空燃比による方がリーン空燃比によるよりも高出力が得られるが、これらの際にも、燃料の霧化及び気化が十分に行なわれるようなタイミングで燃料噴射を行なうことで、効率よく高出力を得ることができる。このような場合の最適な燃料噴射のタイミングとしては、吸気流を利用して燃料の霧化及び気化を促進できるように、吸気行程中には燃料噴射を終えるように設定する。

【0028】このため、本エンジンでは、燃料噴射の態様として、圧縮行程燃料噴射による層状燃焼によって燃料の極めて希薄な状態（即ち、空燃比が理論空燃比よりも極めて大）での運転（超リーン燃焼運転）を行なう超リーン運転モード（圧縮リーン運転モード）と、超リーン運転モードほどではないが燃料の希薄な状態（即ち、空燃比が理論空燃比よりも大）で運転を行なうリーン運転モード（吸気リーン運転モード）と、空燃比が理論空燃比となるように、センサ情報等に基づいてフィードバック制御を行なうストイキオ運転モード（ストイキオフィードバック運転モード）と、燃料の過濃な状態（即ち、空燃比が理論空燃比よりも小）での運転を行なうエナリッチ運転モード（オーバリーッチモード）とが設けられている。

【0029】そして、このような各種の運転モードから一つのモードを選択してエンジンの運転を制御することになるが、この運転モード選択は、エンジンの回転数N_e及び負荷状態を示す有効圧力P_eに基づいて行なわれるようになっている。つまり、エンジンの回転数N_eが低く負荷P_eが小さい場合には、圧縮リーン運転モード（圧縮リーン）が選択され、エンジンの回転数N_eや負荷P_eがこれより大きくなるにしたがって、吸気リーン運転モード（吸気リーン）、ストイキオフィードバック運転モード（ストイキ）、オーバリーッチモード（オーバリー

選出されるようになってくる。

【0030】なお、運転モードの選出、設定については、さらに後述する。次に、本実施形態にかかる排気浄化装置6について説明する。本排気浄化装置6は、図1に示すように、ライトオフ触媒11、O₂触媒、TWC13と、リークNO_x触媒13と、三元触媒(TWC: Three Way Catalyst)14とを備えて構成される。なお、リークNO_x触媒13と三元触媒14とから排ガス浄化手段が構成される。

【0031】このうち、ライトオフ触媒11は、排ガス中のCO、HC及びNO_xを浄化する機能を有する三元触媒により構成される。このライトオフ触媒11は、エンジンの冷態始動時から高温の排ガスによって直ちに活性化温度になるように、エンジンの燃焼室1の直下流側の排気通路3に配設されており、特に、エンジンの冷態始動時に排ガス中のHCを低減するようになっている。なお、ライトオフ触媒11は、リークNO_x触媒13の上流側の排気通路3に設けられることになる。

【0032】また、ライトオフ触媒11のO₂ストレージ能力は、三元触媒14のO₂ストレージ能力よりも低く設定されている。つまり、ライトオフ触媒11のO₂ストレージ能力は、酸素ハルス法による測定で触媒容量1リットル当たりの酸素吸着量が約150cc(即ち、酸素吸着量150cc/リットル(L))以下になるように設定されている。

【0033】ここで、一般的な酸素ハルス法によるO₂ストレージ能力の測定装置及びその測定方法について説明する。酸素ハルス法によるO₂ストレージ能力の測定装置は、図9に示すように、試料(ここではセリアCeO₂)を備えるライトオフ触媒を入れる試料管56と、試料管56内の試料に気体(H₂e、空気、H₂)を供給する供給通路60と、試料管56から気体を排出する排出通路61と、試料管56を所定温度に加熱する加熱器57とを備えて構成される。

【0034】また、供給通路60は、その上流側を切換コック52を介してH₂e導入路60a、Air導入路60b、H₂導入路60cに接続されており、その下流側は、コネクタ55を介して試料管56に接続されている。そして、切換コック52を切り換えることにより、H₂e、空気、H₂のいずれかを供給通路60内に導入し、試料管56内の試料に供給することができるようになっている。

【0035】また、切換コック52と試料管56との間の供給通路60には、その上流側から順に流量計51、酸素ハルス導入部53が流設されている。そして、流量計51aによって供給通路60内を流れる気体流量を検出することができるようになっている。また、酸素ハルス導入部53によってO₂ストレージ能力の測定時に酸素をハルス法に導入することができるようになっ

てくる。

【0036】また、供給通路60と排出通路61とを接続するように流路切換コック54が配設されており、この流路切換コック54によって、O₂ストレージ能力の測定時に、供給通路60内を流れる気体を試料管56内の試料に供給する側と、供給通路60内を流れる気体を排出通路61側へ流すように試料管56をバイパスする側とに流路を切り換えることができるようになっている。

10 【0037】また、流路切換コック54の下流側の排出通路61には、その上流側から順に流量計51b、ハージ用コック58が配設されている。そして、流量計51bによって排出通路61内を流れる気体流量を検出することができるようになっている。また、ハージ用コック58によってO₂ストレージ能力測定の前処理時に不要な気体を大気中に排出することができるようになっている。

【0038】また、試料管56を通過した気体の熱伝導度を検出する熱伝導度検出器59が備えられている。次に、このような測定装置を用いた酸素ハルス法によるO₂ストレージ能力の測定方法について説明する。まず、O₂ストレージ能力の測定を開始する前に、試料に既に吸着されている酸素を除去するために前処理を行なう。

【0039】この前処理では、試料管56に試料を入れ、試料管56をコネクタ55を介して測定装置本体側(具体的には供給通路60、排気通路61)に接続し、さらに加熱器57をセットする。そして、切換コック52をH₂導入路60c側に切り換え、供給通路60を通して試料管56にH₂を導入し、試料を約450℃に保った状態で30分間保持する。

【0040】この場合、試料管56に導入される気体流量は流量計51aにより所定流量になるように管理される。また、ハージ用コック58は開弁されており、排気通路61内を流れてきた気体は大気中に排出される。このような処理により、試料に吸着している酸素をH₂と反応させて試料内から酸素を脱離させ、試料に酸素が吸着していない状態とする。

【0041】次に、切換コック52をH₂e導入路60a側に切り換え、供給通路60を通して試料管56にH₂eを導入し、これを30分間保持するとともに、試料を室温まで冷却する。このような処理により、試料内から酸素を脱離させるために上述の処理において供給したH₂eがH₂eにより浄化される。このような前処理を行なうことで、試料のより正確なO₂ストレージ能力を測定できることになる。

【0042】次いで、このような前処理を完了した後、実際のO₂ストレージの測定を行なう。このO₂ストレージの測定を行なう場合、酸素ハルス導入部53から供給通路60内へハルス法に酸素を導入して、試料管56内の試料に酸素を供給する。その後、試料への酸素吸着

が定常状態（即ち、飽和したと推定される状態）となった後、酸素ハルス導入部53から酸素を所定回数（例えば、2回）導入し、試料管56内の試料に酸素を供給して終了する。

【0043】なお、 O_2 ストレージの測定を行なう場合、切換コック52からの気体の導入は停止され、また、ハーヰ用コック58は閉せられる。そして、酸素ハルス導入部53から供給通路60内へハルス状に酸素が供給される毎に熱伝導度検出器59により熱伝導度を検出する。また、流路切換コック54を試料管56をバイパスする側に切り換えて酸素量の校正も行なう。

【0044】この酸素量の校正では、酸素ハルス導入部53からハルス状に供給される酸素量と、この酸素量に対する熱伝導度検出器59により検出されるピーク検出値の面積との関係を得る。そして、酸素量の校正により得られた酸素量とピーク検出値の面積に基づいて、試料が定常状態になった後に熱伝導度検出器59により検出されるピーク検出値の面積の平均値と、試料が定常状態になる前に酸素ハルス導入部53から酸素が供給される毎に熱伝導度検出器59により検出されるピーク検出値の面積との面積差から試料に吸着した酸素吸着量を換算し、その総計から試料1リットル当たりの酸素吸着量（cc/リットル）、即ち試料の O_2 ストレージ能力を算出することができる。

【0045】次に、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力を、一般的に用いられる床工触媒（例えばリーン NO_x 触媒13と三元触媒14とから構成される排ガス浄化手段）の O_2 ストレージ能力（酸素ハルス法における測定で200～500cc/リットル）よりも低い、酸素ハルス法における測定で約150cc/リットル以下に設定する理由について、図10に基づいて説明する。

【0046】ここで、図10は、酸素ハルス法において測定されるライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力を変化させた場合の復活制御（リッチスハイク）の導入時間についての実験結果を示すものである。この実験結果は、約1.3リットルの容量を有するリーン NO_x 触媒13及び約1.0リットルの容量を有する三元触媒14とから構成される排ガス浄化手段の上流側に、約0.7リットルの容量を有するライトオフ触媒11を設けて排気浄化装置を構成し、空燃比（A/F）約3.0程度とするリーン運転を約60秒継続させて、リーン NO_x 触媒13に吸着した NO_x が完全に放出されるのに要する復活制御導入時間（リッチスハイク導入時間）を計測するという実験において得られた結果である。

【0047】図10の実験結果に示すように、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力が酸素ハルス法における測定で約150cc/リットル以下の場合には、リッチスハイク導入時間は比較的短く、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力が酸素ハルス法における測定で約

150cc/リットルよりも高くなると、急速にリッチスハイク導入時間が長くなることとなる。

【0048】このように、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力が約150cc/リットル以下になるようにすれば、リッチスハイク導入時間が短くなることから、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力による H_2 や CO 等の酸化への影響はほとんどないと考えられる。因みに、酸素ハルス法における測定で O_2 ストレージ能力が約300cc/リットルのライトオフ触媒11を備えた排気浄化装置に対し、酸素ハルス法における測定で O_2 ストレージ能力が約150cc/リットルのライトオフ触媒11を備えた排気浄化装置では、燃料消費率に換算すると、約60%の燃料消費率の低減効果が得られることになる。したがって、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力は酸素ハルス法における測定で約150cc/リットル以下とすることが好ましい。

【0049】なお、ライトオフ触媒11からイオウ成分を脱離させる再生制御を考慮しても、上述のライトオフ触媒11の復活制御の場合と同様に、ライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力は酸素ハルス法における測定で約150cc/リットル以下とすることが好ましい。

【0050】そこで、本実施形態におけるライトオフ触媒11は、 O_2 ストレージ機能を有する添加剤、例えばセリア CeO_2 の添加量を、ライトオフ触媒11の容量1リットル当たりとせ（即ち、添加量250cc/リットル）以下とする（これには、添加量をゼロとする場合も含まれる）ことにより、ライトオフ触媒11が蓄える酸素量が、ライトオフ触媒11の容量1リットル当たり150cc（即ち、酸素量150cc/リットル）よりも少なくなるようにして、上述した酸素ハルス法によるライトオフ触媒11の O_2 ストレージ能力を低下させている。

【0051】この場合、ライトオフ触媒11のセリア CeO_2 の添加量を少なくするには、図2（a）に示すように、セリア CeO_2 を全く添加しない構造のものとするれば良い。また、図2（b）に示すように、ライトオフ触媒11が多層構造（図2（b）では、一例としてA層とB層とからなる2層構造のものを示している）になっている場合は、一部の層のみ（例えば、A層のみ又はB層のみ）セリア CeO_2 を全く添加しない構造のものとするれば良い。

【0052】このように、本実施形態ではライトオフ触媒11のセリア CeO_2 の添加量を少なくすることによって、復活制御や再生制御時のリーン NO_x 触媒13に供給される H_2 や CO が酸化されることが抑制されるため、燃費が悪化を招くことなリーン NO_x 触媒13に吸着した NO_x や SO_x を確実に脱離させることができようになり、これにより、リーン NO_x 触媒13の耐久性を高めることができる。

【0053】なお、このようにセリア CeO_2 の添加量

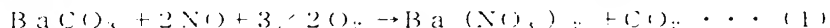
を少なくする場合、エンジン等の準態始動時にリーク運転を行なわれてH₂C、COが排出されないように空燃比制御をより正確に行なう必要がある。これは、後述すると復活制御（リッチオフハイフ）や再生制御を行なった場合には、この復活制御や再生制御によってリークNO_x、触媒に供給されたH₂CやCOがライトオフ触媒11のセリアCeO₂に蓄えられたO₂によって酸化されて消費されるのを抑制しているためである。

【0054】三元触媒14は、排気通路3の下流側（床下側）に配設され、特に、エンジン暖機後に排ガス中のCO、HC及びNO_xを浄化するものである。

【0055】この三元触媒14は、ストイキオフィードバック運転モード時には、排ガス中のCO、HC及びNO_xを浄化し、リーク運転モード時にはCO、HCを酸化する機能を有するものである。なお、本実施形態では、ライトオフ触媒11をセリアCeO₂を備えないもの（或いは、セリアCeO₂の量を低減したもの）として構成しており、この場合、O₂ストレージ能力が低下し、排ガス中のHCの浄化効率が低下すると考えられるため、この三元触媒14をO₂ストレージ機能を有するセリアCeO₂を備えるものとして構成し、排ガス中のHCの浄化効率を向上させるようにしている。

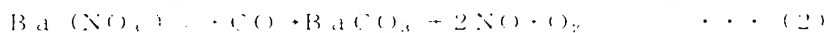
【0056】また、三元触媒14のO₂ストレージ能力を高めることで、例えば後述する再生制御時にリークNO_x、触媒より脱離したSO_xが、触媒周辺に存在するHCと反応しH₂Sという有害物質に変化するがこのH₂Sを三元触媒14に蓄えられたO₂により酸化反応させ、H₂Sの放出量を低減することができるという利点がある。

【0057】リークNO_x触媒6Aは、三元触媒14の上流側の排気通路（床下側の排気通路）3に設けられており、エンジンは空燃比をリークにしながる節約運転を行なえるリーク運転時にも排ガス中のNO_xを十分に浄化できるようになっている。このリークNO_x触媒6Aは、NO_xを触媒上に吸着することにより排ガス中のN*



一方、酸素濃度が低下した雰囲気（リッチ雰囲気）では、図3（c）に示すように、NO_xの生成量が低下し、逆方向の反応が進み、リークNO_x触媒13からNO_xが脱離される。

【0062】つまり、リークNO_x触媒13に吸着して※



ただし、 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ （なお、NOの一部は、そのまま排出される。）

次いで、脱離されたNO_xは排ガス中の未燃HC、H₂、COにより還元され、N₂として排出される（ $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ ）、 $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ）

【0063】このように、リークNO_x触媒13には、硝酸バリウムBa(NO₃)₂及び炭酸バリウムBaCO₃

*O₂を浄化するメタノールの（吸蔵型リークNO_x触媒、スポンジ型リークNO_x触媒）で、例を、図3（a）に示すように、アルミナAl₂O₃を基材とし、

この基材上に、吸蔵材としてバリウムBa等の金属成分M、活性金属として白金Ptがそれぞれ担持されて構成される。

【0058】このリークNO_x触媒13に担持される金属成分Mは、酸素過剰雰囲気では排ガス中のNO_xを吸着し、酸素濃度が低下すると吸着したNO_xを脱離するNO_xの吸着、脱離機能を有するもので、例えばバリウムBa、ナトリウムNa、カリウムKのうちの少なくとも何れか一つの金属成分Mを担持するものとして構成すれば良い。

【0059】なお、本実施形態のリークNO_x触媒13では、基材をアルミナAl₂O₃としているが、酸化ジルコニウムZrO₂等の他の基材を用いることもできる。また、リークNO_x触媒13は、三元機能を有するものとして構成しても良い。次に、このように構成されるリークNO_x触媒13におけるNO_xの吸着、脱離機能について説明する。

【0060】酸素過剰雰囲気（リーク雰囲気）では、図3（b）に示すように、まず、O₂が白金Ptの表面上に吸着し、排ガス中のNOが白金Ptの表面上でO₂と反応してNO₂となる（ $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ ）。一方、リークNO_x触媒13に担持されている吸蔵材、例えばバリウムBaについて説明すると、バリウムBaの一部はO₂と反応し、酸化バリウムBaOとなって存在し、この酸化バリウムBaOは、さらに、排ガス中のCO等と反応して炭酸バリウムBaCO₃となる。

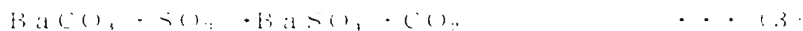
【0061】このような状況下で、生成されたNO₂の一部が白金Pt上でさらに酸化バリウムBaO及びCOから生成された炭酸バリウムBaCO₃と反応して硝酸バリウムBa(NO₃)₂が生成され、リークNO_x触媒13に吸着される。このような反応を化学反応式で示すと、以下の反応式（1）のようになる。

※いる硝酸バリウムBa(NO₃)₂と排ガス中のCOとが白金Ptの表面上で反応し、NO₂及び炭酸バリウムBaCO₃が生成され、NO₂がリークNO_x触媒13から脱離される。これを化学反応式で示すと、以下の反応式（2）のようになる。

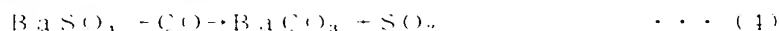
O₂が化学平衡の状態に存在し、リークNO_x触媒13の近傍の雰囲気に応じて各方向への反応が生じることになる。ところで、このようなリークNO_x触媒6Aは、酸素過剰雰囲気では排ガス中のSO_xを吸着し、所定の高温雰囲気では、酸素濃度が低下すると吸着したSO_xの一部を脱離する性質も有している。

【0064】つまり、このリークNO_x触媒13は、図4（a）に示すように、酸素過剰雰囲気（リーク雰囲

気)では、 SO_2 が白金Ptの表面に吸着し、燃料や潤滑油に含まれる硫黄成分が、燃焼後 SO_2 として排出され、この排ガス中に含まれる SO_2 が白金Ptの表面上で O_2 と反応して SO_3 となる(2 $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$)。



一方、酸素濃度が低下した雰囲気(リッチ雰囲気)では、図4(b)に示すように、リーン NO_x 触媒13に吸着している硫酸バリウム BaSO_4 の一部と排ガス中の CO とが白金Ptの触媒作用により、炭酸バリウム BaCO_3



ところで、このようなリーン NO_x 触媒13では、 NO_x の吸着、脱離作用により NO_x を浄化するため、 NO_x が吸着したら、適宜脱離させる必要がある。また、リーン NO_x 触媒13では、炭酸バリウム BaCO_3 及び硫酸バリウム BaSO_4 が化学平衡の状態で存在し、リーン NO_x 触媒13の近傍の雰囲気に応じて各方向への反応が進み易くなる。つまり、排ガスの空燃比(排気空燃比)が小さくなる程(即ち、空燃比がリッチになる程)、硫酸バリウム BaSO_4 が分解し易くなり、炭酸バリウム BaCO_3 が生成され易くなる。逆に、排ガスの空燃比が大きくなる程(即ち、空燃比がリーンになる程)、炭酸バリウム BaCO_3 が分解し易くなり、硫酸バリウム BaSO_4 が生成され易くなる。

【0067】しかしながら、実際には、硫酸バリウム BaSO_4 は分解しにくいため、酸素濃度が低下しても(即ち、空燃比がリッチになっても)硫酸バリウム BaSO_4 は分解されずに残ってしまう。これにより、使用されたバリウム Ba 分だけ硝酸バリウム $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ が生成されなくなり、リーン NO_x 触媒13による NO_x の浄化能力が低下することになるため(これを、S被毒という)、リーン NO_x 触媒13に吸着した SO_x も適宜脱離させる必要がある。

【0068】さらに、例えば燃料や潤滑油中に含まれるイオウ成分の濃度が高い場合であって、目標ライフタイム(例えば、走行距離約10万km)に達する前にリーン NO_x 触媒13が劣化し、 NO_x 浄化効率が著しく低下した場合であっても、大気中に排出される NO_x の濃度が法規制による許容値を超えないようにする必要もある。

【0069】このため、本実施形態にかかる希薄燃焼内燃機関では、リーン NO_x 触媒13の NO_x 浄化効率が NO_x の吸着によって低下した場合に吸着した NO_x を脱離させて NO_x 浄化効率を復活させるための制御(復活制御)、リーン NO_x 触媒13に SO_x が吸着して NO_x 浄化効率が低下した場合に吸着した SO_x を脱離させてリーン NO_x 触媒13を再生させるための制御(再生制御)が行なわれるようになっている。

【0070】したがって、本実施形態にかかる希薄燃焼内燃機関のECU20には、図5の機能ブロック図に示

*【0065】さらに、生成された SO_3 の一部が白金Ptを触媒として炭酸バリウム BaCO_3 と反応することによって硫酸バリウム BaSO_4 が生成され、リーン NO_x 触媒13に吸着される。これを化学反応式で示すと、以下の反応式(3)のようになる。

* BaCO_3 及び SO_3 が生成され、 SO_3 がリーン NO_x 触媒13から脱離される。これを化学反応式で示すと、以下の反応式(4)のようになる。



すように、 NO_x 浄化効率演算手段21と、 NO_x 浄化効率判定手段22と、運転モード設定手段23と、運転モード選択手段24と、燃料噴射制御手段25とが設けられている。ここで、 NO_x 浄化効率演算手段21は、上流側 NO_x センサ9及び下流側 NO_x センサ10からの検出情報に基づいて、リーン NO_x 触媒13による NO_x の浄化効率を算出するものである。つまり、 NO_x 浄化効率演算手段21は、上流側 NO_x センサ9による検出値 A_1 と下流側 NO_x センサ10による検出値 A_2 とからリーン NO_x 触媒13による NO_x の浄化効率(= A_2/A_1)を算出するようになっている。

【0071】この NO_x 浄化効率演算手段21による NO_x 浄化効率の算出は、運転モードが吸気リーン運転モードや圧縮リーン運転モード等のリーン運転モードに切り換わってから一定期間経過した後に行なわれるようになっている。このため、 NO_x 浄化効率演算手段21には、タイマ29のカウント値が読み込まれるようになっており、カウント値が設定値に達したら演算を行なうようになっている。

【0072】 NO_x 浄化効率判定手段22は、リーン NO_x 触媒13の NO_x 浄化効率が NO_x の吸着によって低下した場合に NO_x 浄化効率を復活させるための制御(復活制御)、リーン NO_x 触媒13に SO_x が吸着し NO_x 浄化効率が低下した場合にリーン NO_x 触媒13を再生させるための制御(再生制御)のうちのいずれかの制御を行なう必要があるかを判定するものである。

【0073】このため、 NO_x 浄化効率判定手段22には、復活制御用判定手段22Aと、再生制御用判定手段22Bとが備えられている。まず、復活制御用判定手段22Aは、復活制御を行なう必要があるかを判定すべく、吸気リーン運転モードや圧縮リーン運転モード等のリーン運転モードでの運転が所定時間(例えば、約60秒)行なわれたかを判定するものである。このため、復活制御用判定手段22Aには、タイマ29のカウント値が読み込まれるようになっている。

【0074】そして、この復活制御用判定手段22Aによって、リーン運転モードでの運転が所定時間(例えば、約60秒)行なわれたと判定された場合は、復活制

御を行なう必要があると判定し、後述する燃料噴射制御手段25に備えられる追加燃料噴射制御手段27に出力するようになっていて、再生制御用判定手段22Bは、再生制御を行なう必要があるかを判定すべく、 NO_x 、浄化効率演算手段21によって算出された復活制御後の NO_x 、浄化効率が再生制御用判定値aよりも小さくなったか否かを判定するものである。

【0075】そして、この再生制御用判定手段22Bによって、復活制御後の NO_x 、浄化効率aが再生制御用判定値aよりも小さくなったと判定された場合は、再生制

御を行なう必要があると判定し、後述する燃料噴射制御手段25に備えられる追加燃料噴射制御手段27に出力するようになっていて、再生制御用判定値aは、図7に示すように、燃料中に含まれるイオウ成分の濃度が100ppmの場合で、走行距離が約1万kmに達したときのリーク NO_x 、触媒13の NO_x 、浄化効率に相当する値として設定される。

【0076】ところで、燃料噴射制御手段24は、通常燃料噴射制御手段25と、追加燃料噴射制御手段26とを備えて構成される。このうち、追加燃料噴射制御手段25は、復活制御用判定手段22Aによって復活制御が必要であると判定された場合に復活制御として追加燃料噴射が行なわれ、また、再生制御用判定手段22Bによ

って再生制御が必要であると判定された場合に再生制御として追加燃料噴射が行なわれるように、燃料噴射弁8の作動を制御するものである。

【0077】この追加燃料噴射制御手段25は、各種センサ類28からの検出情報（例えば、エンジン回転数情報や機関負荷情報）に基づいて、追加燃料噴射の噴射開始時期 T_{10} を、設定するとともに、各サイクル内での追加燃料の噴射時間を設定するようになっていて、まず、復活制御として追加燃料噴射を行なうための追加燃料噴射の噴射開始時期 T_{10} 、及び噴射時間の設定について説明する。

【0078】この復活制御として追加燃料噴射を行なうための噴射開始時期 T_{10} 、及び噴射時間は、図6(a)に示すように、リーク NO_x 、触媒13の近傍を酸素濃度の低下したリッチ雰囲気となるように設定される。例えば、リッチ雰囲気とするためには、空燃比を約1.3に設定して、約2秒間実施されるようにする。この場合、復活制御としての追加燃料噴射が開始されたらタイマ29がカウントを開始するようにし、追加燃料噴射制御手段27にはタイマ29のカウント値が読み込まれるようにすれば良い。

【0079】なお、この復活制御としての追加燃料噴射は、リーク NO_x 、触媒13の近傍をリッチ雰囲気とするためのものであるため、リッチなハイクともいう。このような制御を行なうのは、吸気リーク運動モードや圧縮リーク運動モード等のリーク運動モードでの運動が行なわれると、リーク NO_x 、触媒13の近傍は酸素過剰雰囲

気（リーク雰囲気）となり、上述の反応式（1）で示される反応が進むため、これらのリーク運動モードが所定時間（例えば、約60秒）以上行なわれると、リーク NO_x 、触媒13に多量の NO_x が吸着されて、リーク NO_x 、触媒13による NO_x 、浄化効率が徐々に低下することになるからである。

【0080】これにより、リーク NO_x 、触媒13への NO_x 、吸着量が増加することによって NO_x 、浄化効率が低下しても、追加燃料噴射制御手段27によって復活制御として追加燃料噴射が行なわれて、上述の反応式（2）に示すような反応が促進されるため、リーク NO_x 、触媒13から NO_x を脱離させることができ、図6(b)に示すように、リーク NO_x 、触媒13による NO_x 、浄化効率を向上させることができる。なお、図6(b)は、図7のX部の部分拡大図である。

【0081】このようなリーク NO_x 、触媒13の復活制御に際しては、本実施形態では、ライトオフ触媒11のセリアCeO₂の添加量を少なくしているため、復活制御によって供給されたO₂がライトオフ触媒11に備えられるセリアCeO₂に蓄えられたO₂によって酸化されて消費されるのが抑制され、これにより、リーク NO_x 、触媒13に吸着した NO_x を確実に脱離させることができ、その耐久性を高めることができるのである。

【0082】次に、再生制御として追加燃料噴射を行なうための追加燃料噴射の噴射開始時期 T_{10} 、及び噴射時間の設定について説明する。この再生制御として追加燃料噴射を行なうための噴射開始時期 T_{10} 、及び噴射時間は、リーク NO_x 、触媒13の近傍を酸素濃度が低下したリッチ雰囲気（例えば、 $\lambda = 1.2$ ）とし、かつ、所定温度（例えば、約600℃）以上となるように設定され、所定時間（例えば、約3分）行なわれるようになっている。

【0083】つまり、この追加燃料噴射制御手段27による再生制御としての追加燃料噴射は、各気筒の膨張行程中期から排気行程末期までの間であって、通常燃料噴射による燃焼（主燃焼）時の熱が存在する期間（以下、熱残存期間という）に行なわれるように噴射開始時期 T_{10} が設定される。このように噴射開始時期 T_{10} を設定するのは、追加燃料噴射によって噴射された燃料を、確実に燃焼（以下、再燃焼ともいう）させ、これによりリーク NO_x 、触媒13に付着した SO_x を脱離させるべく、リーク NO_x 、触媒13の近傍を酸素濃度が低下したリッチ雰囲気とし、かつ、高温雰囲気（例えば、約600℃）とするためである。

【0084】具体的には、追加燃料噴射制御手段25は、この膨張行程後期以降の追加燃料噴射において基本となる基本燃料噴射開始時期 T_{10} を、冷却水温度 θ_w 、及びR量（主燃焼における点火時期 T_{10} によって補正することにより噴射開始時期 T_{10} ）を設定する。また、追加燃料噴射制御手段104は、膨張行程以降の追

17

加燃料噴射において基本となる基本駆動時間 T_{10} を、噴射開始時間 T_{11} 、触媒温度 T_{12} によって補正することによりインジェクタ駆動時間 T_{13} を設定する。

【0085】このような制御を行なうのは、所定時間（例えば、約60秒）毎にリーンNO、触媒13の復活制御としてリッチスハイクを行なったとしても、リーンNO、触媒13の近傍が酸素過剰雰囲気（リーン雰囲気）となると、リーンNO、触媒13では、上述の反応式（3）で示される反応が進むため、リーンNO、触媒13に徐々にSO_xも吸着し、リーンNO、触媒13に硫酸バリウムBaSO₄として吸着し、触媒13の近傍の酸素濃度が低下しても（即ち、排気空燃比がリッチになっても）、硫酸バリウムBaSO₄は分解されずにリーンNO、触媒13に吸着したままとなってしまうため、SO_xの吸着に使用されたバリウムBa分だけ硝酸バリウムBa(NO₃)₂が生成されなくなり、これにより、リーンNO、触媒13によるNO_xの浄化能力が低下するからである。

【0086】なお、所定時間を計測するために、再生制御としての追加燃料噴射制御が開始されるとタイマ29がカウントを開始するようになっており、追加燃料噴射制御手段25には、タイマ29のカウント値が読み込まれるようになっており、これにより、リーンNO、触媒13へのSO_x吸着量が増加することによってNO_x浄化効率が低下しても、再生制御としての追加燃料噴射制御によって、上述の反応式（4）に示すような反応が促進され、リーンNO、触媒13からSO_xを脱離させることができるため、図7に実線Aで示すように、リーンNO、触媒13によるNO_x浄化効率を向上させることができる。

【0087】なお、図7中、実線Aは復活制御後のNO_x浄化効率を示しており、破線Bは再生制御後のNO_x浄化効率を示している。このようなリーンNO、触媒13の再生制御に際しては、本実施形態ではライトオフ触媒11のセリアCeO₂の添加量を少なくしているため、この再生制御によって供給されたCOがライトオフ触媒11のセリアCeO₂に蓄えられたO₂によって酸化されて消費されるのを抑制することができ、これにより、リーンNO、触媒13に吸着したSO_xを確実に脱離させることができ、その耐久性を高めることができるのである。

【0088】本実施形態にかかる希薄燃焼内燃機関は、上述のように構成されるため、例えば図8のフローチャートに示すようにして、復活制御、再生制御が行なわれる。まず、ステップS10で、復活制御モード（リッチスハイクモード）を実行する。このリッチスハイクモードでは、図8中には詳細に示さないが、次のような処理を行なう。

【0089】つまり、リーンNO、触媒13には、圧縮リーン運転モードや吸気リーン運転モード等のリーン運

18

転モードでの運転が行なわれると、次第にNO_x吸着量が増加するため、このようにリーンNO、触媒13に吸着したNO_xを脱離させてリーンNO、触媒13にNO_x浄化効率を復活させるべく復活制御を行なう必要があるかを判定する。

【0090】この復活制御を行なう必要があるか否かは、復活制御用判定手段22Aによって吸気リーン運転モードや圧縮リーン運転モード等のリーン運転モードでの運転が所定時間（例えば、約60秒）が経過したか否かによって判定する。この判定の結果、復活制御が必要であると判定された場合は、追加燃料噴射制御手段27によって復活制御としての追加燃料噴射（リッチスハイク）が行なわれる。

【0091】これにより、リーンNO、触媒13の近傍がリッチ雰囲気とされて、リーンNO、触媒13に吸着したNO_xが脱離されるため、リーンNO、触媒13によるNO_x浄化効率が上昇する。この場合、本実施形態にかかるライトオフ触媒11のセリアCeO₂の添加量は少ないため、復活制御によって供給されたCOがライトオフ触媒11に備えられるセリアCeO₂に蓄えられたO₂によって酸化されて消費されるのを抑制され、これにより、リーンNO、触媒13に吸着したNO_xを確実に脱離される。

【0092】しかしながら、このように所定時間（例えば、約60秒）毎に復活制御が行なわれたとしても、リーンNO、触媒13にはSO_xも吸着し、一旦吸着したSO_xは上述の復活制御では脱離させることができないため、次第にSO_x吸着量が増加していき、例えば走行距離が約1万kmに達するころにはリーンNO、触媒13によるNO_x浄化効率が低下することになる。

【0093】このため、ステップS20で、NO_x浄化効率演算手段21によって復活制御後のリーンNO、触媒13によるNO_x浄化効率 η を計算した後、ステップS30で、再生制御用判定手段22Bによって、復活制御後のNO_x浄化効率 η が再生制御用判定値 α よりも小さいか否かを判定する。この判定の結果、復活制御後のNO_x浄化効率 η が再生制御用判定値 α よりも小さくないと判定された場合は、まだ再生制御は必要でないためステップS10に戻り、復活制御後のNO_x浄化効率 η が再生制御用判定値 α よりも小さくなるまで、ステップS10～ステップS30までの処理が繰り返される。

【0094】一方、復活制御後のNO_x浄化効率 η が再生制御用判定値 α よりも小さいと判定された場合は、リーンNO、触媒13にSO_xが吸着することによってNO_x浄化効率が低下しており、再生制御が必要であると考えられるため、ステップS40に進み、再生処理モードが実行される。この再生処理モードでは、追加燃料噴射制御手段27によって再生制御としての追加燃料噴射が行なわれる。

【0095】これにより、リーンNO、触媒13の近傍

【0095】

リッチ雰囲気とされ、かつ、所定温度（例えば、約400℃）以上とされて、リークNO、触媒13に吸着したSO_xが脱離されるため、リークNO、触媒13によるNO_x浄化効率が上昇する。二、再生制御によって供給されたCの割合がライトオフ触媒11のセリアCeO₂に蓄えられたCによって酸化されて消費されるのを抑制することができ、これにより、リークNO、触媒13に吸着したSO_xが確実に脱離される。

【0096】そして、本制御では、ステップS10からステップS40までの処理が繰り返される。本発明の実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置は、上述のように構成されるため、以下に示すような作用、効果がある。本内燃機関の排気浄化装置では、エンジンの冷態始動時は、エンジンの直下流側に設けられたライトオフ触媒11によって排ガス中のHCが低減される。

【0097】また、エンジンの暖機後のストイキオフィードバック運転モード時は、ライトオフ触媒11及び三元触媒14によって排ガス中のHC、CO、NO_xが浄化される。一方、エンジンの暖機後のリーク運転モード時は、ライトオフ触媒11及び三元触媒14によって排ガス中のNO_xがその浄化特性によって浄化できないが、リークNO、触媒13によってその排ガス中のNO_xが吸着されNO_xの大気への排出が抑制される。

【0098】そして、リークNO、触媒13に吸着できるNO_x吸着量には限界があるため、NO_x浄化効率が低下した場合には、リークNO、触媒13の近傍を酸素濃度低下雰囲気としてリークNO、触媒13に吸着したNO_xを脱離させ、NO_x浄化効率を復活させるために復活制御（リッチスウィーク）が行なわれる。なお、復活制御時にリークNO、触媒13から脱離したNO_xは、その大半が三元触媒14により浄化される。

【0099】この場合、本実施形態にかかるライトオフ触媒11はセリアCeO₂の添加量が少ないため、ライトオフ触媒11のセリアCeO₂に蓄えられたCによる復活制御により供給されたCの酸化が抑制される。これにより、確実にリークNO、触媒13に吸着したNO_xが脱離され、NO_x浄化効率が復活することになる。

【0100】また、リークNO、触媒13にSO_xが吸着し、NO_x浄化効率が低下した場合には、リークNO、触媒13の近傍を酸素濃度低下雰囲気としてリークNO、触媒13に吸着したSO_xを脱離させ、NO_x浄化効率を再生させるために再生制御が行なわれる。この場合、本実施形態にかかるライトオフ触媒11はセリアCeO₂の添加量が少ないため、ライトオフ触媒11のセリアCeO₂に蓄えられたCによる再生制御により供給されたCの酸化が抑制される。これにより、リークNO、触媒13に吸着したSO_xが確実に脱離され、リークNO、触媒13が再生することになる。

【0101】したがって、本内燃機関の排気浄化装置は、

26

これは、機関の冷態始動時には、触媒の上流側の排気通路に設けられたライトオフ触媒11によって排ガス中のHCを確実に低減させることができる。一方、リークNO触媒11のセリアCeO₂の添加量が少なく、O₂ストレージ能力が低い場合、リークNO、触媒13にNO_xやSO_xが吸着してNO_x浄化効率が低下した場合であっても、リークNO、触媒13からNO_xやSO_xを確実に脱離させることができ、その耐久性を高めることができるという利点がある。

【0102】なお、本実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置では、排ガス浄化手段としてリークNO、触媒13の下流側の排気通路3に、リークNO、触媒13とは別に三元触媒14を設けるよう構成しているが、リークNO、触媒としての機能と三元触媒としての機能とを併せもった単一の触媒として構成しても良い。この場合、ライトオフ触媒11のO₂ストレージ能力は単一の触媒のO₂ストレージ能力よりも低い設定すれば良い。

【0103】また、本内燃機関の排気浄化装置では、リークNO、触媒13がS被毒を生じたら希薄燃焼運転領域が狭くなるように制御するとともに、三元触媒14の機能をも有効に活用するようにして、排ガス中のNO_x成分が増大しないようにしても良い。また、希薄燃焼運転領域が狭くなるように制御するだけでも、リークNO、触媒13のライフタイムを延ばすことができ、排ガス中のNO_x成分が増大しないようにすることができる。

【0104】また、本内燃機関の排気浄化装置では、復活制御において、リークNO、触媒13の近傍をリッチ雰囲気にするために追加燃料噴射制御手段27によって追加燃料噴射を行なうようにしているが、復活制御としてリークNO、触媒13の近傍をリッチ雰囲気にする方法はこれに限られるものではなく、運転モードをリッチ側に切り替える等の方法であっても良い。

【0105】また、本内燃機関の排気浄化装置では、再生制御において、リークNO、触媒13の近傍をリッチ雰囲気にし、かつ、排ガス温度を上昇させるために追加燃料噴射制御手段27によって追加燃料噴射を行ない、排ガス温度を上昇させているが方法はこれに限られるものではなく、例えば、リッチ運転にしたり、点火時期をリタードしたり、或いは、別のデバイス（電気加熱触媒）を利用したりしても良い。

【0106】また、本内燃機関の排気浄化装置では、リークNO、触媒13のNO_x浄化効率を演算するが、NO_xセンサをリークNO、触媒13の上流側と下流側とに設けているが、これに限られるものではなく、リークNO、触媒13の下流側にNO_xセンサを1つ設け、このNO_xセンサによって排気浄化装置6から排出される排ガス中のNO_x量を検出し、排気浄化装置6に供給される排ガス中のNO_x量は、運転条件に応じて予め設定されたNO_x量（B/C比にメモリされた値）とし、NO_xセンサの検出値とメモリ値との比較によりリークNO、

に

触媒13の劣化を推定しても良い。

【0107】また、本発明の内燃機関の排気浄化装置では、室内噴射型内燃機関として説明してきたが、これに限られるものではなく、希薄燃焼可能な内燃機関であれば良い。ところで、本実施形態にかかる排気浄化装置では、リークNO、触媒13がS被毒を生じるのを防止すべく、再生制御を行なうことによってリークNO、触媒13に吸着したSO_xを脱離するようにしているが、リークNO、触媒13がS被毒を生じるのを防止する方法はこれに限られるものではなく、以下に示すようにしても良い。

【0108】つまり、リークNO、触媒13のS被毒を防止すべく、リークNO、触媒13の上流側の排気通路3に、図1に一点鎖線で示すように、排ガス中のイソウ成分(SO_x)を吸着するSO_x触媒(S-Trap)12を設けても良い。このSO_x触媒12は、SO_xを触媒上に吸着することにより排ガス中のSO_xを浄化するので、アルミナAl₂O₃を基材とし、吸蔵材としてストロンチウムSr等の金属成分M⁺、活性金属として白金Ptがそれぞれ担持されて構成される。なお、本実施形態のSO_x触媒6Bでは、基材をアルミナAl₂O₃としているが、酸化ジルコニウムZrO₂等の他の基材を用いることもできる。

【0109】このSO_x触媒6Bに担持される金属成分M⁺は、酸素過剰雰囲気では排ガス中のSO_xを吸着し、酸素濃度が低下すると吸着したSO_xを脱離するSO_xの吸着・脱離機能を有し、さらに空燃比がリーンのときにはNO_xをほとんど吸着しないものであり、例えばストロンチウムSr、カルシウムCa、亜鉛Zn、マンガンMn等である。

【0110】このようなSO_x触媒12でもNO_x触媒と同様にSO_x吸着量に限界があるため、例えば追加燃料噴射することによってSO_x触媒6Bの近傍を酸素濃度の低下したリッチ雰囲気とすることによりSO_x触媒6Bに吸着したSO_xを脱離させることができ、これにより、SO_x触媒6BによるSO_xの浄化能力の低下を防止できるようになっている。この場合にもライトオフ触媒のO₂ストレージ能力が低いことにより排ガス中のCOがライトオフ触媒により酸化されることがないため、燃費を悪化させずにSO_xの脱離が可能となる。

【0111】なお、SO_x触媒6Bでは、排ガス中のSO_xは吸着するが、排ガス中のNO_xは吸着しないことになり、ストロンチウムSrに吸着しないNO_xは、SO_x触媒6Bの上流側に配設されたリークNO_x触媒13により吸着されることになる。

【0112】また、ここでは、ライトオフ触媒11の下流側の排気通路3に、ライトオフ触媒11とは別にSO_x触媒12を設けることをしているが、ライトオフ触媒としての機能と脱離機能とをSO_x触媒として、機能とを併せ持つものとして構成しても良い。この場合も、

に

ライトオフ触媒11のせり出しCOの添加量が少なかったため、スロウしたSO_x触媒12のCOに蓄えられたCOにより触媒12で反応してSO_xとなり、これがリークNO_x触媒13に吸着されてしまうのを抑制できるのである。

【0113】また、上述のように、SO_x触媒12を設けるとともに、リークNO_x触媒13に吸着したSO_xを脱離する再生制御を行なうようにしても良い。

【0114】

【発明の効果】以上詳述したように、請求項1〜4記載の本発明の内燃機関の排気浄化装置によれば、例えば機関の冷態始動時には排ガス浄化手段の上流側の排気通路に設けられたライトオフ触媒によって排ガス中のHCを確実に低減させることができる一方、ライトオフ触媒のO₂ストレージ能力が低い場合、排ガス浄化手段にNO_xやSO_xが吸着してNO_x浄化効率が低下した場合であっても、燃費を悪化させることなく、排ガス浄化手段からNO_xやSO_xを確実に脱離させることができ、その耐久性を高めることができるという利点がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置の全体構成を模式図である。

【図2】本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置のライトオフ触媒の構成を示す模式図であり、

(a)は単層構造の場合、(b)は多層構造の場合をそれぞれ示している。

【図3】本発明の一実施形態にかかる希薄燃焼内燃機関におけるリークNO_x触媒のNO_x浄化の原理を説明するための模式図であり、(a)はリークNO_x触媒の構成を示す図、(b)はリークNO_x触媒のNO_x吸着機能を示す図、(c)はリークNO_x触媒のNO_x脱離機能を示す図である。

【図4】本発明の一実施形態にかかる希薄燃焼内燃機関におけるリークNO_x触媒のイソウ成分の吸着・脱離機能を説明するための模式図であり、(a)はイソウ成分吸着機能を示す図、(b)はイソウ成分脱離機能を示す図である。

【図5】本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置の制御系の要部構成を模式的に示す機能ブロック図である。

【図6】本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置における復活制御としてのリッチアップを説明するための図であり、(a)は排気空燃比を示しており、(b)はリークNO_x触媒によるNO_x浄化効率を示している。

【図7】本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置における再生制御を説明するための図である。

【図8】本発明の一実施形態にかかる内燃機関の排気浄化装置における復活制御、再生制御、希薄燃焼運転領域縮小化制御を示すフローチャートである。

23

【図5】一般的な酸素供給方法における、酸素供給能力を測定する際、測定装置の全体構成を示す図である。

【図10】本発明の一実施形態における内燃機関の排気浄化装置における効果を示す図である。

【符号の説明】

3 排気通路

6 排気浄化装置

11 ライトオフ触媒

12 SO_x触媒

13 ライトオン、触媒・排気浄化手段

14 二酸化触媒・排気浄化手段

20 制御手段として、電子制御ユニット（ECU）

21 NO_x浄化効率演算手段

22 NO_x浄化効率判定手段

22A 復活制御用判定手段

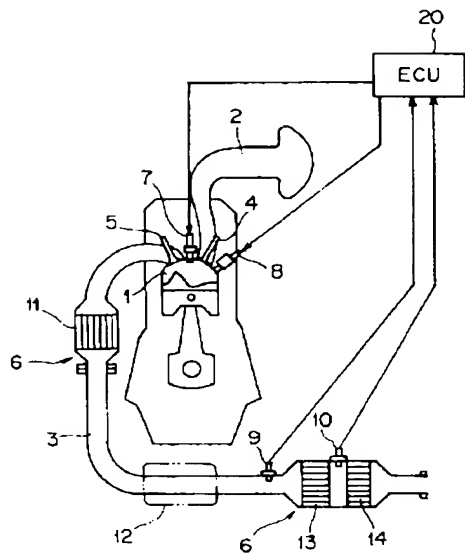
22B 再生制御用判定手段

23 運転モード設定手段

24 運転モード選択手段

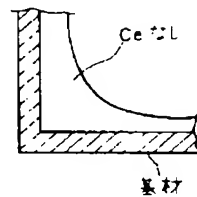
10 27 追加燃料噴射制御手段

【図1】

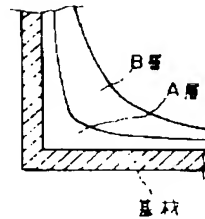


【図2】

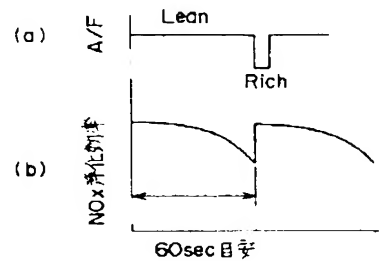
(a)



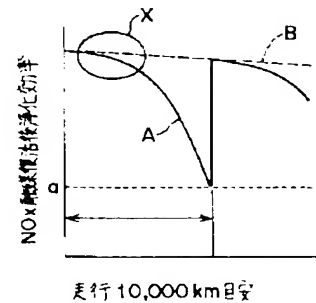
(b)



【図6】



【図7】

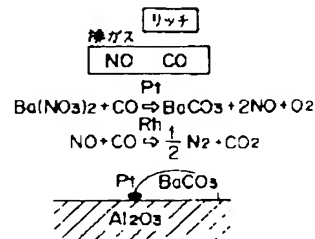
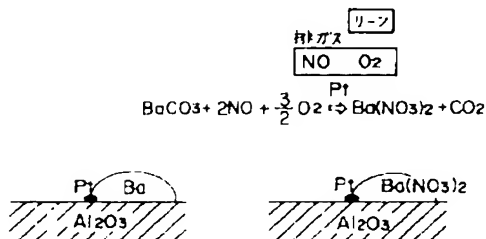


【図3】

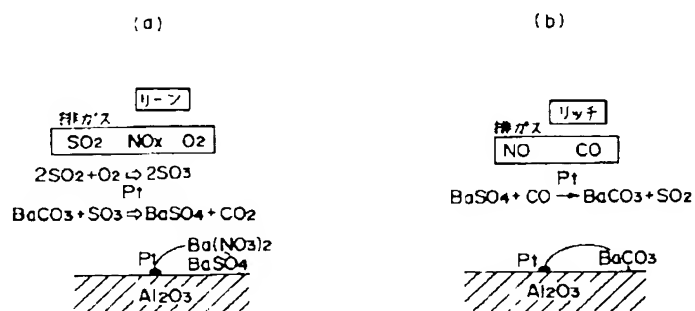
(a)

(b)

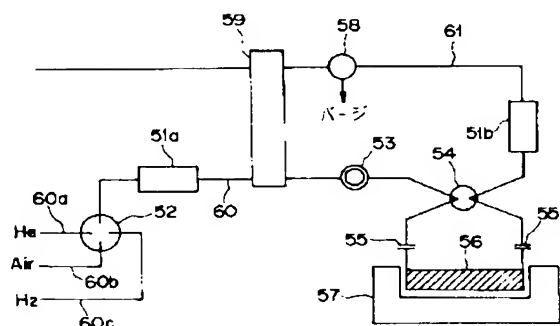
(c)



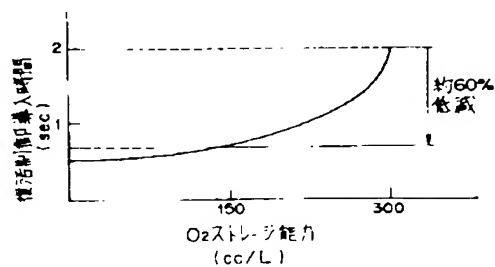
【図1】



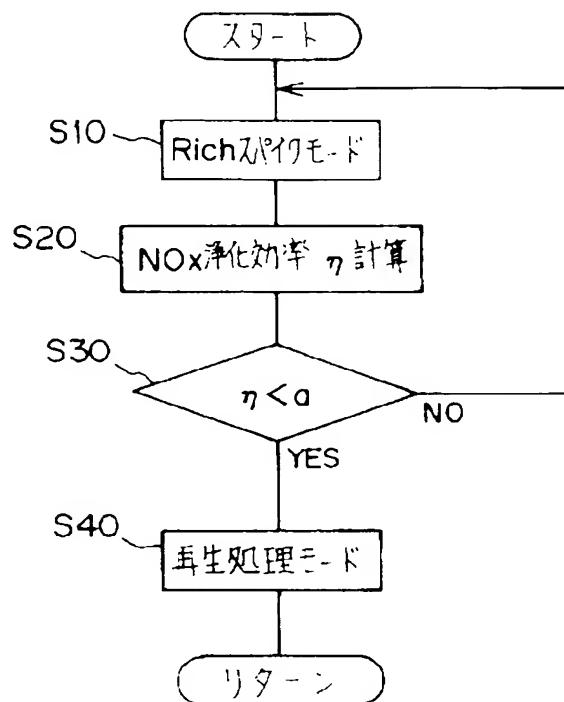
【図9】



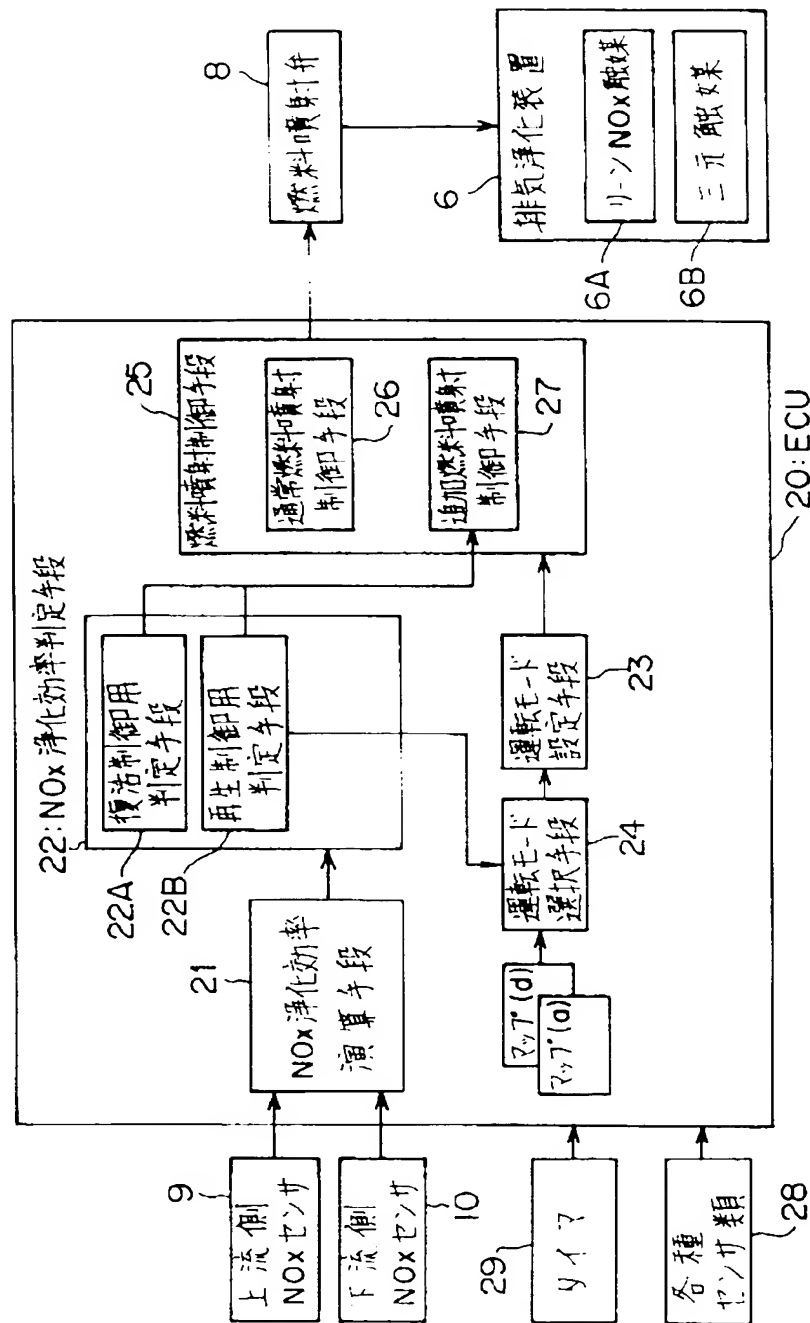
【図10】



【図8】



【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F01N 3/24
3/28

識別記号

ZAB
ZAB
301

F1

F01N 3/28
301 302

ZAB
301E
A

B01J 23/42

B01J 23/26

1021-

104A

(72)発明者 岩知道 均
東京都港区芝五丁目33番8号 三菱自動車
工業株式会社内